

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-154310
(43)Date of publication of application : 27.05.2003

(51)Int.CI. B05D 7/14
B05D 1/38
B05D 7/24
B32B 15/08
B32B 15/20
C09C 1/64
C09C 3/10
C09D 5/00
C09D 5/03
C09D 5/08
C09D 5/29
C09D163/00

(21)Application number : 2001-356432

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
KANSAI PAINT CO LTD
KUBOKOU PAINT KK

(22)Date of filing : 21.11.2001

(72)Inventor : KAWAZU KENJI
NAKAMURA MASAHIRO
OGOSHI TOSHIO
TAKEDA HIROKI
KATO YOSHIAKI
HARADA MASAYOSHI
IMOSE MANABU

(54) METHOD FOR FORMING COATING FILM ON ALUMINUM PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a coating film on an aluminum product, by which a double layered coating film with reliable corrosion resistance, weatherability and superb design properties can be obtained and no organic solvent is discharged at all despite a double layered coating film forming step.

SOLUTION: A thermoset epoxy resin powdery primer coating material (1), at least one kind of a thermoset powdery luster color base coating material (2) containing a sheening agent selected from the group consisting of a resin-coated aluminum flake pigment, a colored aluminum flake pigment, a mica pigment, a metallic titanium flake, an alumina flake, a silica flake, a graphite, a stainless flake and a plate-like iron oxide and a thermoset powdery clear coating material (3) are applied for powder coating in that order, on the surface of an aluminum product. Thus the bright double layered coating film is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-154310

(P2003-154310A)

(43)公開日 平成15年5月27日(2003.5.27)

(51)Int.CI. ⁷	識別記号	F I	マークコード	(参考)
B05D 7/14	101	B05D 7/14	101	C 4D075
1/38		1/38		4F100
7/24	301	7/24	301	A 4J037
			301	R 4J038
	302		302	U

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-356432(P2001-356432)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(22)出願日 平成13年11月21日(2001.11.21)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(71)出願人 591038303

久保孝ペイント株式会社

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目15番27号

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悅司 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルミニウム製品の塗膜形成方法

(57)【要約】

【課題】耐食性、耐候性及び意匠性に優れた光輝性を有する複層塗膜を得ることができ、かつ、複層塗膜形成工程であるにも拘わらず、有機溶剤を全く排出しない塗膜形成方法を提供する。

【解決手段】アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料、マイカ顔料、金属チタンフレーク、アルミナフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレスフレーク及び板状酸化鉄よりなる群から選ばれる少なくとも一種の光輝材を含有する熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)、及び熱硬化性粉体クリヤー塗料(3)を、この順で、粉体塗装して、光輝性を有する複層塗膜を形成する塗膜形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料（1）、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料、マイカ顔料、金属チタンフレーク、アルミニフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレスフレーク及び板状酸化鉄よりなる群から選ばれる少なくとも一種の光輝材を含有する熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料（2）、及び熱硬化性粉体クリヤー塗料（3）を、この順で、粉体塗装して、光輝性を有する複層塗膜を形成する塗膜形成方法。

【請求項2】アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料（1）、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料（2）、及び熱硬化性粉体クリヤー塗料（3）を、この順で、塗装した後に、これらの3層の塗料を、同時に焼付けして、複層塗膜を形成する請求項1に記載の塗膜形成方法。

【請求項3】アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料（1）を塗装し、該粉体プライマー塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融し、さらに、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料（2）を塗装し、該粉体光輝性カラーベース塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融し、さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料（3）を塗装し、次いで、上記（1）、（2）及び（3）の粉体塗料が硬化する温度で、これらの3層の塗料を同時に焼付けて、複層塗膜を形成する請求項1に記載の塗膜形成方法。

【請求項4】アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料（1）を塗装した後に、該粉体プライマー塗料の硬化する温度で焼付け、さらに、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料（2）を塗装した後に、加熱しないか、又は、該粉体光輝性カラーベース塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融し、さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料（3）を塗装し、次いで、上記（2）及び（3）の粉体塗料が硬化する温度で焼付けて、複層塗膜を形成する請求項1に記載の塗膜形成方法。

【請求項5】アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料（1）を塗装した後に、該粉体プライマー塗料（1）が硬化する温度で焼付け、さらに、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料（2）を塗装した後に、該粉体光輝性カラーベース塗料（2）が硬化する温度で焼付け、次いで、熱硬化性粉体クリヤー塗料（3）を塗装し、該粉体クリヤー塗料（3）が硬化する温度で焼付けて、複層塗膜を形成する請求項1に記載の塗膜形成方法。

【請求項6】熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料（2）が、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料である、請求項1～5のいず

れかに記載の塗膜形成方法。

【請求項7】熱硬化性粉体クリヤー塗料（3）が、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料である、請求項1～6のいずれかに記載の塗膜形成方法。

【請求項8】アルミニウム製品が、アルミニウムホイールである、請求項1～7のいずれかに記載の塗膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウム製品に光輝性を有する複層塗膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】チューブやタイヤなどの取付け部材である自動車用ホイールとして、スチールホイールやアルミニウムホイールなどが使用されている。そのうち、軽量化、耐食性及び意匠性などにすぐれたアルミニウムホイールが多く用いられている。このアルミニウムホイール等のアルミニウム製品には、保護と美観のために、通

20 常、例えば、プライマー塗料として、熱硬化性粉体塗料又は熱硬化性有機溶剤型塗料を塗装し、焼付けした後、さらに熱硬化性溶剤型カラーベース塗料を塗装し、次いで、焼付けし、又は焼付けしないで、上塗り塗料として、熱硬化性アクリル樹脂系有機溶剤クリヤー塗料を塗装している。

【0003】このような複層塗膜形成工程の塗装において、使用される溶剤型塗料から排出される有機溶剤の地球環境に与える影響が問題とされていた。そのために、有機溶剤を全く含まない粉体塗料を、複層塗膜形成工程の一部に適用している例があるが、環境保護の観点からは、必ずしも十分ではない状況にあった。また、各工程に使用される塗料の組合せによっては、アルミニウム製品を塗装する重要な目的である耐食性、耐候性及び意匠性が不十分であるという問題もあった。更に、プライマ一層に用いる塗料が、ポリエステル樹脂塗料又はアクリル樹脂塗料である場合には、耐食性が劣るという問題もあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の諸問題を解消し、耐食性、耐候性及び意匠性が優れた光輝性を有する複層塗膜を得ることができ、かつ、複層塗膜形成工程であるにも拘わらず、有機溶剤を全く排出しない塗膜形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料（1）、特定の光輝材を含有する熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料（2）、及び熱硬化性粉体クリヤー塗料（3）を、この順で、粉体塗装して、複層塗膜を形成することによって、複層塗膜形成工程であるにも拘

わらず、有機溶剤を全く排出せず、かつ、耐食性、耐候性及び意匠性に優れた光輝性を有する複層塗膜を得ることができるを見出しことを見出し、これに基づき、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、以下の塗膜形成方法に係る。

【0007】1. アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料、マイカ顔料、金属チタンフレーク、アルミナフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレスフレーク及び板状酸化鉄よりなる群から選ばれる少なくとも一種の光輝材を含有する熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)、及び熱硬化性粉体クリヤー塗料(3)を、この順で、粉体塗装して、光輝性を有する複層塗膜を形成する塗膜形成方法。

【0008】2. アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)、及び熱硬化性粉体クリヤー塗料(3)を、この順で、塗装した後に、これらの3層の塗料を、同時に焼付けして、複層塗膜を形成する、前記項1に記載の塗膜形成方法。

【0009】3. アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)を塗装し、該粉体プライマー塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融し、さらに、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)を塗装し、該粉体光輝性カラーベース塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融し、さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料(3)を塗装し、次いで、上記(1)、(2)及び(3)の粉体塗料が硬化する温度で、これらの3層の塗料を同時に焼付け、複層塗膜を形成する前記項1に記載の塗膜形成方法。

【0010】4. アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)を塗装した後に、該粉体プライマー塗料の硬化する温度で焼付け、さらに、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)を塗装した後に、加熱しないか、又は、該粉体光輝性カラーベース塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融し、さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料(3)を塗装し、次いで、上記(2)及び(3)の粉体塗料が硬化する温度で焼付け、複層塗膜を形成する前記項1に記載の塗膜形成方法。

【0011】5. アルミニウム製品の表面に、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)を塗装した後に、該粉体プライマー塗料(1)が硬化する温度で焼付け、さらに、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)を塗装した後に、該粉体光輝性カラーベース塗料(2)が硬化する温度で焼付け、次いで、熱硬化性粉体クリヤー塗料(3)を塗装し、該粉体クリヤー塗料

(3)が硬化する温度で焼付けて、複層塗膜を形成する前記項1に記載の塗膜形成方法。

【0012】6. 热硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)が、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料である、前記項1～5のいずれかに記載の塗膜形成方法。

【0013】7. 热硬化性粉体クリヤー塗料(3)が、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料である、前記項1～6のいずれかに記載の塗膜形成方法。

【0014】8. アルミニウム製品が、アルミニウムホイルである、前記項1～7のいずれかに記載の塗膜形成方法。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の塗膜形成方法について、更に詳細に説明する。

【0016】被塗物

本発明の塗膜形成方法を適用する被塗物は、アルミニウム製品である。アルミニウム製品としては、乗用車、オートバイ、トラック及びワゴン車などの自動車用チューブやタイヤなどの取付け部材であるアルミニウムホイルなどが挙げられる。

【0017】アルミニウム製品の材質としては、通常は、アルミニウムを主成分とし、更にマグネシウムやケイ素などを含む合金からなっている。アルミニウム製品の形状としては、軽量化及び意匠性などの目的で、任意の形状に成型加工したものが適用できる。また、ショットblastした凹凸状の鋲肌面や切削した平滑面などが混在するアルミニウム製品も含まれる。

【0018】アルミニウム製品は、本発明の塗膜形成方法を行うのに先立って、クロム酸塩またはリン酸塩などで、その表面をあらかじめ化成処理しておくことが好ましい。

【0019】本発明の塗膜形成方法で使用する熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料(2)及び熱硬化性粉体クリヤー塗料(3)の構成成分について、以下に説明する。

【0020】熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料(1)

プライマーとして用いる粉体塗料は、熱硬化性エポキシ樹脂系粉体塗料である。このプライマー塗料を用いることにより、得られる複層塗膜の耐食性を向上せしめることができる。

【0021】熱硬化性エポキシ樹脂系粉体プライマー塗料は、エポキシ樹脂を主成分とし、更に、エポキシ樹脂中の架橋性官能基であるエポキシ基と反応して硬化塗膜を形成する架橋剤を含有する。

【0022】エポキシ樹脂としては、1分子中に平均約2個以上、好ましくは、平均約2～500個のエポキシ基を有する液状又は固体状のものが使用できる。具体的

には、商品名として、例えば、エピコート812、エピコート815、エピコート828、エピコート820、エピコート834、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1004、エピコート1007（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、アラルダイト502、アラルダイト6005、アラルダイトGY-6084、アラルダイト6097、アラルダイトGT7004（以上、チバ・ガイギー製）、DER-662、DER-664、DER-667（以上、ダウ・ケミカル製）等のビスフェノール-エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂、EPPN-201、EPPN-202、EOCN-1020、EOCN-102S（以上、日本化薬（株）製）等のノボラック型エポキシ樹脂等を使用する。

【0023】架橋剤としては、カルボキシル基を有するポリカルボン酸、ポリカルボン酸の無水物、及びポリカルボン酸のジヒドラジド等の硬化剤を使用する。上記ポリカルボン酸としては、ドデカン二酸、エイコサン二酸、セバシン酸、アジピン酸、トリメリット酸等が挙げられる。

【0024】また、必要に応じて、イミダゾール類等の重合開始剤、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂等を含有していてもよい。

【0025】粉体プライマー塗料（1）には、必要に応じて、顔料、硬化触媒、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、ワキ防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0026】顔料としては、例えば、有機顔料、無機顔料、炭素系顔料、メタリック顔料、パール顔料、防錆顔料等を使用する。

【0027】有機顔料としては、例えば、キナクリドン等のキナクリドン系顔料、ピグメントレッド等のアゾ系顔料、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料等が挙げられる。

【0028】無機顔料としては、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、バリタ、クレー、タルク、シリカ等が挙げられる。

【0029】炭素系顔料としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。

【0030】メタリック顔料としては、例えば、アルミニウム等が挙げられる。

【0031】パール顔料としては、例えば、雲母状酸化鉄、着色雲母状酸化鉄等が挙げられる。

【0032】防錆顔料としては、例えば、ベンガラ、ストロンチウムクロメート、リン酸亜鉛等が挙げられる。

【0033】硬化触媒としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、ジエタノールアミン等を使用する。

【0034】紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアソール系化合物、サリシレート系化合物、蔥酸アニリド系化合物等を使用する。

【0035】紫外線安定剤としては、ヒンダードアミン系化合物等を使用する。

【0036】酸化防止剤としては、フェノール系化合物、有機イオウ系化合物、ホスファイト系化合物等を使用する。

【0037】上記粉体塗料は、従来公知の方法、例えば、上記各成分を配合し、ミキサーでドライブレンドした後、加熱溶融混練し、冷却、粗粉碎、微粉碎又は濾過することにより製造できる。

10 【0038】熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料
(2)

カラーベースに用いる粉体塗料としては、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料のいずれかを用いるのが、得られる複層塗膜の耐候性的観点から好ましい。

【0039】(2-1) 热硬化性ポリエステル樹脂粉体光輝性カラーベース塗料は、架橋性官能基として、水酸基又はカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を主成分とし、更に、該官能基と反応して硬化塗膜を形成する架橋剤と、光輝材を含有する。

【0040】ポリエステル樹脂としては、ポリエステルポリカルボン酸樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等を使用する。

【0041】ポリエステルポリカルボン酸樹脂としては、酸価（KOHmg／樹脂1g）約10～100、好ましくは、約20～80、平均分子量約500～50,000、軟化温度約60～150℃の粉体樹脂が使用できる。酸価が約10未満になると、硬化性が低下し、耐食性、耐候性等の性能が悪くなる。一方、酸価が約100を上回ると、塗膜の耐水性、耐候性等が低下する。平均分子量が約500を下回ると、塗膜の耐水性、加工性等が低下する。一方、平均分子量が約50,000を上回ると、塗膜の平滑性等が低下するため、好ましくない。軟化温度が約60℃を下回ると塗料の耐ブロッキング性が低下する。一方、軟化温度が約150℃を上回ると、塗膜の平滑性等が低下するので好ましくない。

【0042】該ポリエステルポリカルボン酸樹脂は、主に多塩基酸又はそのメチルエステルと、多価アルコールとのエステル化物である。例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等の芳香族又は脂環族ジカルボン酸化合物、及び、必要に応じて、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸等のその他のポリカルボン酸化合物等の多塩基酸

40 と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のポリオール化合物とを、カルボキシル基50 を有するようにエステル化反応させたものが使用でき

る。

【0043】水酸基含有ポリエステル樹脂としては、水酸基価 (KOHmg／樹脂1g) 約40～300、好ましくは、50～200、数平均分子量約400～20,000、好ましくは1,000～5,000、軟化温度約30～140℃、好ましくは、35～120℃の樹脂が使用できる。

【0044】水酸基含有ポリエステル樹脂の水酸基価が、約40未満になると、塗料の硬化性等が劣り、約300を上回ると、塗膜の耐水性等が悪くなる。数平均分子量が約400未満になると、塗膜の耐久性等が悪くなり、一方、約20,000を上回ると、塗膜の平滑性が悪くなる。軟化温度が約30℃未満になると、塗料の耐ブロッキング性が劣り、一方、約140℃を上回ると塗膜の平滑性が劣る。

【0045】架橋剤としては、ポリエステル樹脂が有する架橋性官能基が水酸基の場合は、アミノ基を有するアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート基を有するブロックイソシアネート化合物等の硬化剤を使用する。

【0046】アミノ基を有するアミノ樹脂としては、ヘキサメトキシメラミン樹脂等が挙げられる。

【0047】また、ブロックイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物を、フェノール類、ラクタム類、アルコール類、オキシム類等の化合物によりイソシアネート基をブロック化したもの等が挙げられる。

【0048】ポリエステル樹脂が有する架橋性官能基がカルボキシル基の場合は、エポキシ基を有するポリエポキシド及び β -ヒドロキシエチルアルキルアミド等の硬化剤を使用する。

【0049】エポキシ基を有するポリエポキシドとしては、トリグリジルイソシアネート、アクリル系ポリエポキシド等が挙げられる。

【0050】アクリル系ポリエポキシドとしては、例えば、グリジルアクリレート、グリジルメタアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーのラジカル同重合体、該エポキシ基含有不飽和モノマーとその他の不飽和モノマーとのラジカル共重合体等が挙げられる。

【0051】上記その他の不飽和モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等のアクリル酸又はメタアクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート等の水酸基含有不飽和モノマー類；スチレン等の芳香族化合物類；アクリルニトリル、メタアクリルニトリル等のニトリル化合物類等が挙げられる。

【0052】(2-2)熱硬化性アクリル樹脂粉体光輝性カラーベース塗料は、架橋性官能基として、エポキシ基又は水酸基を有するアクリル樹脂を主成分とし、更に、該官能基と反応して硬化塗膜を形成する架橋剤と、光輝材を含有する。

【0053】エポキシ基を有するアクリル樹脂としては、例えば、グリジルアクリレート、グリジルメタアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーのラジカル同重合体、該エポキシ基含有不飽和モノマーとその他の不飽和モノマーとのラジカル共重合体等を使用する。

【0054】上記その他の不飽和モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等のアクリル酸又はメタアクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート等の水酸基含有不飽和モノマー類；スチレン等の芳香族化合物類；アクリルニトリル、メタアクリルニトリル等のニトリル化合物類等が挙げられる。

【0055】水酸基を有するアクリル樹脂としては、例えば、水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマーに、必要に応じて、ガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマー、アクリルモノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマー、上記水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマー等を、ラジカル共重合反応させて得られる水酸基含有アクリル樹脂等を使用する。

【0056】水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート等が挙げられる。

【0057】ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、isopropylメタクリレート、tert-butylメタクリレート、tert-butylアクリレート等が挙げられる。

【0058】ガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマーとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、isopropylアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。

【0059】アクリルモノマー以外のラジカル重合性不

飽和モノマーとしては、スチレン、・ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、アクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド等が挙げられる。

【0060】上記水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタアクリレート等が挙げられる。

【0061】架橋剤としては、アクリル樹脂が有する架橋性官能基がエポキシ基の場合は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物、好ましくは、二塩基酸を使用する。二塩基酸としては、ドデカン2酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、ブラシリリン酸、イタコン酸、マレイイン酸、シトラコン酸、エイコサン二酸及びこれらの無水物などの脂肪酸などが挙げられる。これらは、1種又は2種以上が使用できる。

【0062】アクリル樹脂が有する架橋性官能基が水酸基の場合は、アミノ基を有するアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート基を有するブロックイソシアネート化合物等の硬化剤を使用する。

【0063】アミノ樹脂としては、ヘキサメトキシメラン樹脂等が挙げられる。

【0064】また、ブロックポリイソシアネート基を有するブロックイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物を、フェノール類、ラクタム類、アルコール類、オキシム類等の化合物により、イソシアネート基をブロック化したもの等が挙げられる。

【0065】熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料
(2)に使用する光輝材としては、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料、マイカ顔料、金属チタンフレーク、アルミナフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレスフレーク及び板状酸化鉄よりなる群から選ばれる一種又は二種以上を使用する。

【0066】熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料
(2)には、必要に応じて、顔料、硬化触媒、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、ワキ防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0067】顔料としては、例えば、有機顔料、無機顔料、炭素系顔料等を使用する。

【0068】有機顔料としては、例えば、キナクリドン等のキナクリドン系顔料、ピグメントレッド等のアゾ系顔料、又はフタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料等が挙げられる。

【0069】無機顔料としては、例えば、酸化チタン、

炭酸カルシウム、バリタ、クレー、タルク、シリカ等が挙げられる。

【0070】炭素系顔料としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。

【0071】硬化触媒としては、ジブチル錫ジアセート、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン又はジエタノールアミン等を使用する。

【0072】紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリシレート系化合物、蔴酸アニリド系化合物等を使用する。

【0073】紫外線安定剤としては、ヒンダードアミン系化合物等を使用する。

【0074】酸化防止剤としては、フェノール系化合物、有機イオウ系化合物、ホスファイト系化合物等を使用する。

【0075】上記したそれぞれの粉体塗料は、従来公知の方法、例えば、上記各成分を配合し、ミキサーでドライブレンドした後、加熱溶融混練し、冷却、粗粉碎、微粉碎又は濾過することにより製造できる。

20 【0076】熱硬化性粉体クリヤー塗料 (3)

クリヤーに用いる粉体塗料としては、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料のいずれかを用いるのが、得られる複層塗膜の耐候性の観点から好ましい。

【0077】(3-1) 热硬化性ポリエステル樹脂粉体クリヤー塗料は、架橋性官能基として、水酸基又はカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を主成分とし、更に、該官能基と反応して硬化塗膜を形成する架橋剤を含有する。

【0078】ポリエステル樹脂としては、ポリエステルポリカルボン酸樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂等を使用する。

【0079】ポリエステルポリカルボン酸樹脂としては、酸価 ($KOHmg/\text{樹脂}1g$) 約10~100、好ましくは、約20~80、平均分子量約500~50,000、軟化温度約60~150°Cの粉体樹脂が使用できる。酸価が約10未満になると、硬化性が低下し、耐食性、耐候性等の性能が悪くなる。一方、酸価が約100を上回ると、塗膜の耐水性、耐候性等が低下する。平均分子量が約500を下回ると、塗膜の耐水性、加工性等が低下する。一方、平均分子量が約50,000を上回ると、塗膜の平滑性等が低下するため、好ましくない。軟化温度が約60°Cを下回ると塗料の耐ブロッキング性が低下する。一方、軟化温度が約150°Cを上回ると、塗膜の平滑性等が低下するので好ましくない。

【0080】該ポリエステルポリカルボン酸樹脂は、主に多塩基酸又はそのメチルエステルと、多価アルコールとのエステル化物である。例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒド

□無水フタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等の芳香族又は脂環族ジカルボン酸化合物、及び、必要に応じて、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸等のその他のポリカルボン酸化合物等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等のポリオール化合物とを、カルボキシル基を有するようにエステル化反応させたものが使用できる。

【0081】水酸基含有ポリエステル樹脂としては、水酸基価 (KOHmg／樹脂1g) 約40～300、好ましくは、50～200、数平均分子量約400～20,000、好ましくは1,000～5,000、軟化温度約30～140℃、好ましくは、35～120℃の樹脂が使用できる。

【0082】水酸基含有ポリエステル樹脂の水酸基価が、約40未満になると、塗料の硬化性等が劣り、約300を上回ると、塗膜の耐水性等が悪くなる。数平均分子量が約400未満になると、塗膜の耐久性等が悪くなり、一方、約20,000を上回ると、塗膜の平滑性が悪くなる。軟化温度が約30℃未満になると、塗料の耐ブロッキング性が劣り、一方、約140℃を上回ると塗膜の平滑性が劣る。

【0083】架橋剤としては、ポリエステル樹脂が有する架橋性官能基が水酸基の場合は、アミノ基を有するアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート基を有するブロックイソシアネート化合物等の硬化剤を使用する。

【0084】アミノ基を有するアミノ樹脂としては、ヘキサメトキシメラミン樹脂等が挙げられる。

【0085】また、ブロックイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物を、フェノール類、ラクタム類、アルコール類、オキシム類等の化合物により、イソシアネート基をブロック化したもの等が挙げられる。

【0086】ポリエステル樹脂が有する架橋性官能基がカルボキシル基の場合は、エポキシ基を有するポリエポキシド及び β -ヒドロキシエチルアルキルアミド等の硬化剤を使用する。

【0087】エポキシ基を有するポリエポキシドとしては、トリグリジルイソシアネート、アクリル系ポリエポキシド等が挙げられる。

【0088】アクリル系ポリエポキシドとしては、例えば、グリジルアクリレート、グリジルメタアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーのラジカル同重合体、該エポキシ基含有不飽和モノマーとその他の

不飽和モノマーとのラジカル共重合体等が挙げられる。

【0089】上記その他の不飽和モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等のアクリル酸又はメタアクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート等の水酸基含有不飽和モノマー類；スチレン等の芳香族化合物類；アクリルニトリル、メタアクリルニトリル等のニトリル化合物類等が挙げられる。

【0090】(3-2) 熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料は、架橋性官能基として、エポキシ基又は水酸基を有するアクリル樹脂を主成分とし、更に、該官能基と反応して硬化塗膜を形成する架橋剤を含有する。

【0091】エポキシ基を有するアクリル樹脂としては、例えば、グリジルアクリレート、グリジルメタアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーのラジカル同重合体、該エポキシ基含有不飽和モノマーとその他の不飽和モノマーとのラジカル共重合体等を使用する。

【0092】上記その他の不飽和モノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等のアクリル酸又はメタアクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステル類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート等の水酸基含有不飽和モノマー類；スチレン等の芳香族化合物類；アクリルニトリル、メタアクリルニトリル等のニトリル化合物類等が挙げられる。

【0093】水酸基を有するアクリル樹脂としては、例えば、水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマーに、必要に応じて、ガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマー、アクリルモノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマー、上記水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマー等を、ラジカル共重合反応させて得られる水酸基含有アクリル樹脂等を使用する。

【0094】水酸基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート等が挙げられる。

【0095】ガラス転移温度が40℃以上の硬質アクリルモノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、iso-o-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレ

ート等が挙げられる。

【0096】ガラス転移温度が40℃未満の軟質アクリルモノマーとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。

【0097】アクリルモノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、アクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド等が挙げられる。

【0098】上記水酸基以外の官能基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0099】架橋剤としては、アクリル樹脂が有する架橋性官能基がエポキシ基の場合は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物、好ましくは、二塩基酸を使用する。二塩基酸としては、ドデカン2酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、ブラシリリン酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、エイコサン二酸及びこれらの無水物などの脂肪酸などが挙げられる。これらは、1種又は2種以上が使用できる。

【0100】アクリル樹脂が有する架橋性官能基が水酸基の場合は、アミノ基を有するアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート基を有するブロックイソシアネート化合物等の硬化剤を使用する。

【0101】アミノ樹脂としては、ヘキサメトキシメラミン樹脂等が挙げられる。

【0102】また、ブロックポリイソシアネート基を有するブロックイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物を、フェノール類、ラクタム類、アルコール類、オキシム類等の化合物により、イソシアネート基をブロック化したもの等が挙げられる。

【0103】粉体クリヤー塗料(3)には、必要に応じて、微量の顔料、硬化触媒、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、ワキ防止剤等の添加剤を配合することができる。

【0104】硬化触媒としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン又はジエタノールアミン等を使用する。

【0105】紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリシレート系化合物、苔酸アニリド系化合物等を使用する。

【0106】紫外線安定剤としては、ヒンダードアミン系化合物等を使用する。

【0107】酸化防止剤としては、フェノール系化合物、有機イオウ系化合物、ホスファイト系化合物等を使用する。

【0108】上記したそれぞれの粉体塗料は、従来公知の方法、例えば、上記各成分を配合し、ミキサーでドライブレンドした後、加熱溶融混練し、冷却、粗粉碎、微粉碎又は濾過することにより製造できる。

10 【0109】次に、本発明の塗膜形成方法について、以下に説明する。

【0110】本発明の塗膜形成方法は、上記したプライマー塗料(1)、カラーベース塗料(2)及びクリヤー塗料(3)の順で粉体塗装し、下記塗膜を形成する方法である。

【0111】プライマー層の形成

プライマー層に用いる粉体塗料としては、熱硬化性エポキシ樹脂粉体塗料を使用することが好ましい。熱硬化性エポキシ樹脂粉体塗料の市販品としては、例えば、関西ペイント(株)製の「エバクラッドNo.3600」等がある。

【0112】粉体塗料の塗装は、静電粉体塗装で行う。静電粉体塗装は、それ自体公知の方法、例えば、静電粉体塗装、摩擦帶電粉体塗装等で行なうことが好ましい。

【0113】プライマー層の膜厚は、硬化塗膜として、一般に30~150μmであり、好ましくは、50~100μmである。30μm未満では、铸肌等のアルミニウム製品塗装面の粗い素地を十分に被覆することができず、最終的に得られる複層塗膜の意匠性が損なわれ、また150μmを上回ると、塗料使用量の無駄を生じる。

プライマー層の焼付は行ななくても良い。粗い素地の隠蔽性を高めて光輝性意匠性をより優れたものにするために、塗装した熱硬化性粉体塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融しても良い。加熱温度としては、一般に80~130℃程度である。更に、粗い素地の隠蔽性を高めるために、塗装した熱硬化性粉体塗料が硬化する温度で焼付けても良い。焼付温度としては、一般に140~200℃程度である。

【0114】光輝性カラーベースコート層の形成

40 光輝性カラーベースコート層に用いる粉体塗料としては、樹脂コーティングしたアルミニウムフレーク顔料、着色アルミニウムフレーク顔料、マイカ顔料、金属チタンフレーク、アルミナフレーク、シリカフレーク、グラファイト、ステンレスフレーク及び板状酸化鉄よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の光輝材を含有する、熱硬化性ポリエステル樹脂光輝性粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂光輝性粉体塗料のいずれかを使用することが好ましい。

【0115】これら以外の塗料、例えば、熱硬化性エポキシ樹脂粉体塗料等を使用した場合は、得た塗膜の耐候

性が劣る欠点がある。

【0116】熱硬化性ポリエステル樹脂光輝性粉体塗料の市販品としては、関西ペイント(株)製の「エバクラッドNo. 4600M」等がある。熱硬化性アクリル樹脂光輝性粉体塗料の市販品としては、関西ペイント(株)製の「エバクラッドNo. 5600M」等がある。

【0117】粉体塗料の塗装は、静電粉体塗装で行う。静電粉体塗装は、それ自体公知の方法、例えば、静電粉体塗装、摩擦帶電粉体塗装等で行なうことが好ましい。

【0118】光輝性カラーベースコート層の膜厚は、硬化塗膜として、一般に10~100μmであり、好ましくは20~60μmである。10μm未満では光輝性が損なわれ、また100μmを上回ると、塗料使用量の無駄を生じる。光輝性カラーベースコート層の焼付は行わないでも良い。光輝性意匠感をより優れたものにするために、塗装した熱硬化性粉体塗料の溶融温度以上で、かつ、硬化反応が開始しない温度で加熱溶融しても良い。加熱温度としては、一般に80~130℃程度である。さらに光輝性意匠感を高めるために、塗装した熱硬化性粉体塗料が硬化する温度で焼付けても良い。焼付温度としては、一般に140~200℃程度である。

【0119】クリヤー層の形成

クリヤー層に用いる粉体塗料としては、熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料又は熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料のいずれかを使用することが好ましい。

【0120】これら以外の塗料、例えば、熱硬化性エポキシ樹脂粉体塗料等を使用した場合は、得た塗膜の耐候性が劣る欠点がある。

【0121】熱硬化性ポリエステル樹脂粉体塗料の市販品としては、関西ペイント(株)製の「エバクラッドNo. 4600」等がある。熱硬化性アクリル樹脂粉体塗料の市販品としては、関西ペイント(株)製の「エバクラッドNo. 5600」等がある。

【0122】粉体塗料の塗装は、静電粉体塗装で行う。静電粉体塗装は、それ自体公知の方法、例えば、静電粉体塗装、摩擦帶電粉体塗装等で行なうことが好ましい。

【0123】クリヤー層の膜厚は、硬化塗膜として、一般に30~150μmであり、好ましくは50~100μmである。30μm未満では、平滑性が充分でなく、また150μmを上回ると、塗料使用量の無駄を生じる。クリヤー層の焼付は、塗装した熱硬化性粉体塗料が硬化する温度で焼付ける。焼付温度としては、一般に140~200℃程度である。

【0124】上記各層の焼き付けは、具体的には以下のような方法で行なうことができる。

【0125】各層を形成する塗料（粉体プライマー塗料、光輝性カラーベース塗料、クリヤー塗料）を粉体塗装した後、同時に焼き付ける方法；プライマー塗料を塗装した後、硬化反応が開始しない温度でこれを加熱溶融し、かかる状態で光輝性カラーベース塗料を塗装した

後、硬化反応が開始しない温度でカラーベース塗料を加熱溶融し、かかる状態でクリヤー塗料を塗装した後、3層を同時に焼き付ける方法；プライマー塗料を塗装した後、該プライマー塗料が硬化する温度で焼き付け、焼き付けられたプライマー層の上にカラーベース塗料を塗装し、これが硬化反応を開始しない温度で加熱溶融させて、かかる状態でクリヤー塗料を塗装し、カラーベース塗料及びクリヤー塗料が硬化する温度で焼き付ける方法；プライマー塗料を塗装した後、該プライマー塗料が

10 硬化する温度で焼き付け、焼き付けられたプライマー層上にカラーベース塗料を塗装し、該カラーベース塗料が硬化する温度で焼き付け、焼き付けられたカラーベースコート層上に、クリヤー塗料を塗装して、該クリヤー塗料が硬化する温度で焼き付ける方法などが挙げられる。

【0126】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。

【0127】実施例1

クロム酸クロメート（「AL-1000」、商品名、日本パーカライジング社製）で化成処理を施した10×70×150mmのアルミニウム鋳造板（AC4C）に、プライマーとして、熱硬化性エポキシ樹脂粉体プライマ一塗料（「エバクラッドNo. 3600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸ジヒドラジドを硬化剤とするエポキシ樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が70μmになるように塗装した。次いで、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料として、熱硬化性ポリエステル樹脂光輝性粉体カラーベース塗料（「エバクラッドNo. 4600M」、商品名、関西ペイント（株）製、β-ヒドロキシエチルアズペミドを硬化剤とし、光輝材として、

20 「PCF-7670A」（商品名、東洋アルミニウム（株）製、樹脂コーティングアルミニウムフレーク顔料）を含有するポリエステル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が30μmになるように塗装した。さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料として、熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（「エバクラッドNo. 5600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が80μmになるように、塗装した。次に、塗装した、これらの3層の塗料を、160℃で20分間、同時に焼付けした。

【0128】実施例2

クロム酸クロメート（「AL-1000」、商品名、日本パーカライジング社製）で化成処理を施した10×70×150mmのアルミニウム鋳造板（AC4C）に、プライマーとして、熱硬化性エポキシ樹脂粉体プライマ一塗料（「エバ克拉ッドNo. 3600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸ジヒドラジドを硬化剤とするエポキシ樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が70μmになるように塗装した後に、120℃で10分間加熱溶融した。次いで、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗

料として、熱硬化性ポリエステル樹脂光輝性粉体カラーベース塗料（「エバクラッドNo. 4600M」、商品名、関西ペイント（株）製、 β -ヒドロキシエチルアチパミドを硬化剤とし、光輝材として、「PCF-7670A」（商品名、東洋アルミニウム（株）製、樹脂コーティングアルミニウムフレーク顔料）を含有するポリエステル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が30 μm になるように塗装した後に、120°Cで10分間加熱溶融した。さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料として、熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（「エバクラッドNo. 5600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が80 μm になるように、塗装した。次に、塗装した、これらの3層の塗料を、160°Cで20分間、同時に焼付けした。

【0129】実施例3

クロム酸クロメート（「AL-1000」、商品名、日本パーカライジング社製）で化成処理を施した10×70×150 mmのアルミニウム鋳造板（AC4C）に、プライマーとして熱硬化性エポキシ樹脂粉体プライマー塗料（「エバクラッドNo. 3600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸ジヒドラジドを硬化剤とするエポキシ樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が70 μm になるように塗装した後に、160°Cで15分間焼付けた。次いで、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料として、熱硬化性ポリエステル樹脂光輝性粉体カラーベース塗料（「エバクラッドNo. 4600M」、商品名、関西ペイント（株）製、 β -ヒドロキシエチルアチパミドを硬化剤とし、光輝材として、「PCF-7670A」（商品名、東洋アルミニウム（株）製、樹脂コーティングアルミニウムフレーク顔料）を含有するポリエステル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が30 μm になるように塗装した。さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料として、熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（「エバクラッドNo. 5600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が80 μm になるように、塗装した。次に、塗装した、上記カラーベース塗料及びクリヤー塗料の2層の塗料を、160°Cで20分間、同時に焼付けた。

【0130】実施例4

クロム酸クロメート（「AL-1000」、商品名、日本パーカライジング社製）で化成処理を施した10×70×150 mmのアルミニウム鋳造板（AC4C）に、プライマーとして熱硬化性エポキシ樹脂粉体プライマー塗料（「エバクラッドNo. 3600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸ジヒドラジドを硬化剤とするエポキシ樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が70 μm になるように塗装した後に、160°Cで15分間焼付けた。次いで、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料として、熱硬化性ポリエステル樹脂光輝性粉体カラーベース塗料（「エバクラッドNo. 4600M」、商品名、関西ペイント（株）製、 β -ヒドロキシエチルアチパミドを硬化剤とし、光輝材として、「PCF-7670A」（商品名、東洋アルミニウム（株）製、樹脂コーティングアルミニウムフレーク顔料）を含有するポリエステル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が30 μm になるように塗装した後に、120°Cで10分間加熱溶融した。さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料として、熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（「エバクラッドNo. 5600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が80 μm になるように、塗装した。次に、塗装した、上記カラーベース塗料及びクリヤー塗料の2層の塗料を、160°Cで20分間、同時に焼付けた。

10 18
塗料（「エバクラッドNo. 4600M」、商品名、関西ペイント（株）製、 β -ヒドロキシエチルアチパミドを硬化剤とし、光輝材として、「PCF-7670A」（商品名、東洋アルミニウム（株）製、樹脂コーティングアルミニウムフレーク顔料）を含有するポリエステル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が30 μm になるように塗装した後に、120°Cで10分間加熱溶融した。さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料として、熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（「エバクラッドNo. 5600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が80 μm になるように、塗装した。次に、塗装した、上記カラーベース塗料及びクリヤー塗料の2層の塗料を、160°Cで20分間、同時に焼付けた。

【0131】実施例5

クロム酸クロメート（「AL-1000」、商品名、日本パーカライジング社製）で化成処理を施した10×70×150 mmのアルミニウム鋳造板（AC4C）に、プライマーとして、熱硬化性エポキシ樹脂粉体プライマー塗料（「エバクラッドNo. 3600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸ジヒドラジドを硬化剤とするエポキシ樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が70 μm になるように塗装した後に、160°Cで15分間焼付けた。次いで、熱硬化性粉体光輝性カラーベース塗料として、熱硬化性ポリエステル樹脂光輝性粉体カラーベース塗料（「エバクラッドNo. 4600M」、商品名、関西ペイント（株）製、 β -ヒドロキシエチルアチパミドを硬化剤とし、光輝材として、「PCF-7670A」（商品名、東洋アルミニウム（株）製、樹脂コーティングアルミニウムフレーク顔料）を含有するポリエステル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が30 μm になるように塗装した後に、160°Cで15分間焼付けた。さらに、熱硬化性粉体クリヤー塗料として、熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料（「エバクラッドNo. 5600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が80 μm になるように、この順で塗装した後に、160°Cで20分間焼付けた。

【0132】実施例6～7

20 40 プライマー塗料、カラーベース塗料及びクリヤー塗料として、それぞれ表1に示す塗料を使用して、実施例1と同様に塗装、焼付して、実施例6～7の複層塗膜を形成した。

【0133】比較例1

クロム酸クロメート（「AL-1000」、商品名、日本パーカライジング社製）で化成処理を施した10×70×150 mmのアルミニウム鋳造板（AC4C）に、プライマー塗料としてポリエステル樹脂溶剤プライマー塗料（「アミラックAL SGPグレー」、商品名、関西ペイント（株）製、ポリエステル樹脂溶剤塗料）を、

硬化膜厚が $50\mu\text{m}$ になるように塗装した。次いで、溶剤カラーベース塗料として、アクリル樹脂溶剤カラーベース塗料（「マジクロンALC-2シルバー」、商品名、関西ペイント（株）製、アクリル樹脂溶剤塗料）を、硬化膜厚が $15\mu\text{m}$ になるように塗装し、 140°C で20分間焼付けた。さらに、溶剤クリヤー塗料としてアクリル樹脂溶剤クリヤー塗料（「マジクロンALC-2クリヤー」、商品名、関西ペイント（株）製、アクリル樹脂溶剤塗料）を、硬化膜厚が $35\mu\text{m}$ になるように塗装した後に、 140°C で20分間焼付けした。

【0134】比較例2

クロム酸クロメート（「AL-1000」、商品名、日本パーカライジング社製）で化成処理を施した $10\times70\times150\text{mm}$ のアルミニウム鋳造板（AC4C）に、プライマー塗料として、アクリル樹脂粉体プライマー塗料（「エバクラッドNo.5600」、商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料）を、硬化膜厚が $80\mu\text{m}$ になるように塗装し、 160°C で20分間焼付けた。

【0135】次いで、溶剤カラーベース塗料として、アクリル樹脂溶剤カラーベース塗料（「マジクロンALC-2シルバー」、商品名、関西ペイント（株）製、ア

クリル樹脂溶剤塗料）を、硬化膜厚が $15\mu\text{m}$ になるように塗装し、 140°C で20分間焼付けた。さらに、溶剤クリヤー塗料として、アクリル樹脂溶剤クリヤー塗料（「マジクロンALC-2クリヤー」、商品名、関西ペイント（株）製、アクリル樹脂溶剤塗料）を、硬化膜厚が $35\mu\text{m}$ になるように塗装した後に、 140°C で20分間焼付けた。

【0136】比較例3

プライマー塗料、カラーベース塗料及びクリヤー塗料として、それぞれ表1に示す塗料を使用して、比較例2と同様に塗装、焼付して、比較例3の複層塗膜を形成した。

【0137】比較例4～5

プライマー塗料、カラーベース塗料及びクリヤー塗料として、それぞれ表1に示す塗料を使用して、実施例1と同様に塗装、焼付して、比較例4～5の複層塗膜を形成した。

【0138】実施例1～7及び比較例1～5の層構成、加熱条件及び焼付条件を、表1及び表2に示す。

【0139】

【表1】

実施例							
	1	2	3	4	5	6	7
プライマー層	エポキシ樹脂粉体塗料 (注1)						
	なし	120°C 10分	160°C 15分	160°C 15分	160°C 15分	なし	なし
カラーベースコート層	ポリエステル樹脂粉体塗料 (注2)	ポリエステル樹脂粉体塗料 (注2)	ポリエステル樹脂粉体塗料 (注2)	ポリエステル樹脂粉体塗料 (注2)	ポリエステル樹脂粉体塗料 (注2)	ポリエステル樹脂粉体塗料 (注2)	アクリル樹脂粉体塗料 (注5)
	なし	120°C 10分	なし	120°C 10分	160°C 15分	なし	なし
トップクリヤー層	アクリル樹脂粉体塗料 (注3)	アクリル樹脂粉体塗料 (注3)	アクリル樹脂粉体塗料 (注3)	アクリル樹脂粉体塗料 (注3)	アクリル樹脂粉体塗料 (注3)	ポリエステル樹脂粉体塗料 (注4)	アクリル樹脂粉体塗料 (注3)
	160°C 20分						

【0140】

【表2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
プライマー層 （注6）	ポリエスチル樹脂溶剤塗料	アクリル樹脂粉体塗料	アクリル樹脂粉体塗料	エポキシ樹脂粉体塗料	エポキシ樹脂粉体塗料
	(注3)	(注3)	(注1)	(注1)	
プライマー層の加熱条件又は焼付条件	なし	160°C 20分	160°C 20分	なし	なし
カラーベースコート層 （注7）	アクリル樹脂溶剤塗料	アクリル樹脂溶剤塗料	アクリル樹脂溶剤塗料	エポキシ樹脂粉体塗料	ポリエスチル樹脂粉体塗料
	(注7)	(注7)	(注7)	(注9)	(注2)
カラーベースコート層の加熱条件又は焼付条件	140°C 20分	140°C 20分	140°C 20分	なし	なし
トップクリヤー層 （注8）	アクリル樹脂溶剤塗料	アクリル樹脂溶剤塗料	アクリル樹脂粉体塗料	アクリル樹脂粉体塗料	エポキシ樹脂粉体塗料
	(注8)	(注8)	(注3)	(注3)	(注1)
トップクリヤー層の焼付条件	140°C 20分	140°C 20分	160°C 20分	160°C 20分	160°C 20分

【0141】実施例及び比較例で用いた塗料（注1）～（注9）は、それぞれ以下の塗料を示す。

【0142】（注1）熱硬化性エポキシ樹脂粉体プライマー塗料「エバクラッドNo. 3600」：商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸ジヒドラジドを硬化剤とするエポキシ樹脂粉体塗料。

【0143】（注2）熱硬化性ポリエスチル樹脂光輝性粉体カラーベース塗料「エバクラッドNo. 4600M」：商品名、関西ペイント（株）製、 β -ヒドロキシエチルアデパミドを硬化剤とし、光輝材として、「PC F-7670A」（商品名、東洋アルミニウム（株）製、樹脂コーティングアルミニウムフレーク顔料）を含有するポリエスチル樹脂粉体塗料。

【0144】（注3）熱硬化性アクリル樹脂粉体クリヤー塗料「エバクラッドNo. 5600」：商品名、関西ペイント（株）製、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料。

【0145】（注4）熱硬化性ポリエスチル樹脂粉体塗料「エバクラッドNo. 4600」：商品名、関西ペイント（株）製、 β -ヒドロキシエチルアデパミドを硬化剤とするポリエスチル樹脂粉体塗料。

【0146】（注5）アクリル樹脂粉体カラーベース塗料「エバクラッドNo. 5600M」：商品名、関西ペイント（株）製、樹脂コーティングアルミニウム顔料を含有し、ドデカン二酸を硬化剤とするアクリル樹脂粉体塗料。

【0147】（注6）ポリエスチル樹脂溶剤プライマーカラーベース塗料「アミラックAL SGPグレー」：商品名、関西ペイント（株）製。

【0148】（注7）アクリル樹脂溶剤カラーベース塗

料「マジクロンALC-2シルバー」：商品名、関西ペイント（株）製。

【0149】（注8）アクリル樹脂溶剤クリヤー塗料「マジクロンALC-2クリヤー」：商品名、関西ペイント（株）製。

【0150】（注9）エポキシ樹脂粉体カラーベース塗料「エバクラッドNo. 3600M」：商品名、関西ペイント（株）製、樹脂コーティングアルミニウム顔料を含有し、ドデカン二酸ジヒドラジドを硬化剤とするエポキシ樹脂粉体塗料。

【0151】実施例1～7及び比較例1～5で得た各塗装板について、以下の性能試験を行った。

【0152】（1）塗料からの溶剤排出

塗装時における塗料からの溶剤の排出の有無を調べた。溶剤の排出があった場合は「あり」、溶剤の排出がなかった場合は「なし」と示す。

【0153】（2）塗膜外観

塗膜の仕上り外観を、ツヤ感及び平滑感から、評価した。評価基準は、○が良好を、△がやや不良を、×が不良を、それぞれ示す。

【0154】（3）付着性

カッターナイフで素地に達するように塗膜をクロスカットし、大きさ1mm×1mmのゴバン目を100個作り、その表面に粘着セロハンテープを貼付し、20°Cでそのテープを急激に剥離したのちの残存ゴバン目塗膜数を調べた。評価基準は、○が残存塗膜数100個を、△が残存塗膜数99～70個を、×が残存塗膜数69個以下を、それぞれ示す。

【0155】（4）耐水性

40°Cの水に240時間浸漬し、引上げ直後の塗面を目

視で評価した。評価基準は、○が全く異常なしを、△が変色少しありを、×が変色多くありを、それぞれ示す。次いで、1時間室温で乾燥してから、前記付着性試験と同様に付着性を調べた。

【0156】(5) 耐食性

素地に達するように塗膜をクロスカットし、ソルトスプレー(JIS K5400-9.1)で1000時間試験し、次いで水洗乾燥してから、クロスカット部分に粘着セロハンテープを貼付し、20℃で、そのテープを急激に剥離したのちのカット部からの塗膜の片側の剥離巾又はフクレ巾を調べた。評価基準は、◎が0.5mm以内を、○が1mm以内を、△が3mm以上を、×が10mm以上を、それぞれ示す。

【0157】(6) 耐候性

SWOM(スタンダードウェザオーメータ)(JIS K

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
塗料からの溶剤排出	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○
付着性	○	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○
耐食性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐候性-光沢	98	98	98	98	98	96	96
耐候性-目視評価	○	○	○	○	○	○	○
耐候性-付着性	○	○	○	○	○	○	○

【0161】

【表4】

	比較例				
	1	2	3	4	5
塗料からの溶剤排出	あり	あり	あり	なし	なし
塗膜外観	○	○	○	○	○
付着性	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○
耐食性	◎	◎	○	○	○
耐候性-光沢	99	99	98	80	5
耐候性-目視評価	○	○	○	△	×
耐候性-付着性	○	○	○	△	○

【0162】表3及び表4を比べると、プライマー層としてエポキシ樹脂粉体塗料を用いた場合には、塗装時に溶剤の排出は認められなかったが、プライマー層、カラーベースコート層、トップクリヤー層の少なくともいずれか一層に溶剤塗料を用いた場合、塗装時に溶剤の排出があった(比較例1~3)。また、カラーベースコート層にエポキシ樹脂粉体塗料を用いた場合には、プライマー層及びトップクリヤー層と同じであっても、最終的に得られる複層塗膜の耐候性が劣っていた(比較例4と実施例7)。さらに、プライマー層とカラーベースコート

層が同じであっても、トップクリヤー層としてエポキシ樹脂粉体塗料を用いた場合には、得られる複層塗膜の耐候試験後の光沢が劣り、また耐候試験後に水に浸漬した後の塗膜に膨れが認められた(比較例4と実施例6)。

【0163】

【発明の効果】本発明の塗膜形成方法によれば、耐食性、耐候性及び意匠性に優れた光輝性を有する複層塗膜を形成することができ、また複層塗膜形成工程であるにも拘わらず、地球環境に懸念のある有機溶剤を排出しない、という効果を奏する。

5400-9.8.1)で、500時間耐候試験後の光沢を測定し、初期(試験前)光沢に対する光沢保持率を下記式により、測定した。

$$[0158] \text{光沢保持率} = [(\text{試験後光沢}) / (\text{初期光沢})] \times 100$$

その後、40℃の水に120時間浸漬し、引上げ直後の塗面を目視で評価した。評価基準は、○が全く異常なしを、△がフクレ少しありを、×がフクレ多くありを、それぞれ示す。次いで、1時間室温で乾燥してから、前記付着性試験と同様に付着性を調べた。

【0159】実施例1~7及び比較例1~5の評価結果を、表3及び表4に、それぞれ示す。

【0160】

【表3】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
B 0 5 D	7/24	B 0 5 D	7/24
B 3 2 B	15/08	B 3 2 B	15/08
			G
	15/20		U
C 0 9 C	1/64	C 0 9 C	1/64
	3/10		D
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00
	5/03		
	5/08		
	5/29		
	163/00	163/00	
(72)発明者 河津 健司	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内	(72)発明者 妹背 学	大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目15番27号 久保孝ペイント株式会社内
(72)発明者 中村 昌博	愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内	F ターム(参考)	4D075 AE03 AE07 AE10 AE13 AE17 BB26Y BB27Y DA23 DB07 DC13 EA02 EA19 EA41 EB33 EC02 EC03 EC04 EC13 EC23
(72)発明者 大越 利雄	愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1 関西ペイント株式会社内	4F100 AA19C AA20C AA23C AB04C AB10A AB10C AB12C AC05C AD11C AK53B AT00A BA04 BA07 BA10D CA13C DE02C EJ65B GB32 JB02 JB13C JB13D JL09 JN00 JN01D JN24C	
(72)発明者 武田 浩希	愛知県西加茂郡三好町大字筋生字平地1 関西ペイント株式会社内	4J037 AA05 CC00	
(72)発明者 加藤 善紀	神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内	4J038 CG141 CH171 DB061 DB071 DD051 GA03 HA036 HA066 HA166 HA446 KA08 NA01 NA03 PA02 PA07 PA19 PB02 PB07 PC02	
(72)発明者 原田 雅好	大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目15番27号 久保孝ペイント株式会社内		